

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



0 4 MAR 2005

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 10 2004 031 051.3

**Anmeldetag:** 25. Juni 2004

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Gewinnung eines unter hohem Druck stehenden Sauergasstroms durch Entfernung der Sauer-gase aus einem Fluidstrom

**IPC:** B 01 D 53/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. August 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Wehner*

Wehner

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung eines unter einem Druck von 3 bis 30 bar stehenden Sauer gasstroms durch Entfernung der Sauer gasse aus einem Fluidstrom, der  $H_2S$  und ggf. andere Sauer gasse als Verunreinigungen enthält, wobei der molare Anteil an  $H_2S$ , bezogen auf die Gesamtmenge an Sauer gasen mindestens 50 mol-% beträgt, indem man
- a) in wenigstens einem Absorptionsschritt den Fluidstrom mit einem flüssigen Absorptionsmittel in innigen Kontakt bringt und so einen von Sauer gasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und eine mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel erzeugt (Schritt a),
- b) den von Sauer gasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und das mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel voneinander trennt (Schritt b),
- c) das mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel durch Aufheizen und ggf. Entspannen oder Strippen in einen Sauer gasstrom mit einem Druck von 3 bis 30 bar und ein regeneriertes flüssiges Absorptionsmittel auftrennt (Schritt c)
- d) das regenerierte flüssige Absorptionsmittel in einen Wärmetauscher führt und dort abkühlt, indem man mit einem Teil seiner Wärmeenergie das mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel in Schritt (c) aufheizt (Schritt d)
- e) das regenerierte flüssige Absorptionsmittel in Schritt a) zurückführt (Schritt e).
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als flüssiges Absorptionsmittel ein chemisches Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- Lösungen bestehend hauptsächlich aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkanolaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, cyclischen Amine, bei denen 1 oder 2 Stickstoffatome zusammen mit 1 oder 2 Alkandylgruppen 5-, 6- oder 7-gliedrige Ringe bilden, Mischungen der vorstehenden Lösungen, wässrige Lösungen der vorstehenden Mischungen und Lösungen,
  - wässrige Lösungen enthaltend Salze von Aminosäuren

## 2

- wässrige Pottaschelösungen, die ggf. Piperazin oder Monoethanolamin (MEA) enthalten
- wässrige NaOH-Lauge oder Kalkmilch

5

einsetzt.

10

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man als Absorptionsmittel ein physikalisches Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivaten, aliphatische Säureamide (Acetylmorpholin, N-Formylmorpholin), NMP (N-Methylpyrrolidon), Propylencarbonat, N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen, einsetzt.

15

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man als Waschlösung eine wässrige Lösung, enthaltend Methyldiethanolamin und Piperazin, einsetzt.

20

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man in Schritt (a) ein flüssiges Absorptionsmittel einsetzt, das Wasser enthält und man Schritt (c) durchführt, indem man das aufgeheizte mit Sauergasen beladene flüssige Absorptionsmittel auf den Kopf einer Kolonne leitet und dort in der Kolonne im Gegenstrom zu einem Wasserdampfstrom zum Boden der Kolonne führt, und man den Wasserdampfstrom erzeugt, indem man das dort gebildet regenerierte flüssige Absorptionsmittel so weit erhitzt, dass das in dem zu regenerierenden flüssigen Absorptionsmittel enthaltene Wasser teilweise verdampft.

25

30

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei in Schritt (d) im Wärmetauscher die Temperaturdifferenz zwischen dem austretenden regenerierten flüssigen Absorptionsmittel und dem eintretenden beladenen flüssigen Absorptionsmittel 5 bis -100°K beträgt.

35

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Temperaturdifferenz zwischen dem in Schritt (a) in den Wärmetauscher eintretenden regenerierten flüssigen Absorptionsmittel und dem aus dem Wärmetauscher austretenden regenerierten flüssigen Absorptionsmittel 50 bis 200°K beträgt.

40

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei den im Fluidstrom enthaltenden Sauergasen um eine Mischung handelt, die neben H<sub>2</sub>S andere Sauergase, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, Mercaptane SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> und HCN, enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Anteil von CO<sub>2</sub> an den sonstigen Sauer-  
gasen mindestens 50 mol-% beträgt.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dass man das man den  
Sauggasstrom in unterirdische Lagerstätten leitet, in tiefen Wasserschichten von  
offenen Gewässern löst oder in Erdöllagerstätten leitet.

Verfahren zur Gewinnung eines unter hohem Druck stehenden Sauer gasstroms durch Entfernung der Sauer gasse aus einem Fluidstrom

#### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines unter hohem Druck stehenden Sauer gasstroms durch Entfernung der Sauer gasse aus einem Fluidstrom.

10

In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauer gasse, wie z.B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{COS}$  oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten. Bei diesen Fluidströmen kann es sich beispielsweise um Gasströme wie Erdgas, Raffineriegas oder Reaktionsgase handeln, die bei der Oxidation organischer Materialien, wie beispielsweise organische Abfälle Kohle oder Erdöl, oder bei der Kompostierung organischer Substanzen enthaltender Abfallstoffe entstehen.

15

Die Entfernung der Sauer gasse ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muss der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn auch die Schwefelverbindungen bilden in dem vom Erdgas häufig mitgeführten Wasser Säuren, die korrosiv wirken. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Die bei der Oxidation organischer Materialien, wie beispielsweise organische Abfälle, Kohle oder Erdöl, oder bei der Kompostierung organischer Substanzen enthaltender Abfallstoffe entstehenden Reaktionsgase müssen entfernt werden, um die Emission von Gasen, die die Natur schädigen oder das Klima beeinflussen können, zu verhindern.

20

25

30

Zu den in Gaswäscheverfahren eingesetzten Waschlösungen existiert auch eine umfangreiche Patentliteratur. Grundsätzlich kann man dabei zwei unterschiedlichen Typen von Absorptions- bzw. Lösungsmitteln für die Gaswäsche unterscheiden:

35

Zum einen werden sog. physikalische Lösungsmittel eingesetzt, in denen nach erfolgter Absorption die gelösten Sauer gasse in molekularer Form vorliegen. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide (Acetylmorpholin, N-Formylmorpholin), NMP (N-Methylpyrrolidon), Propylencarbonat, N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen (Selexol®, Union Carbide, Danbury, Conn., USA).

40

Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf chemischen Reaktionen beruht, bei denen nach erfolgter Absorption die gelösten Sauer

ergase in Form chemischer Verbindungen vorliegen. Beispielsweise werden bei den im industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten wässrigen Lösungen aus anorganischen Basen (z.B. Pottaschelösung im Benfield-Prozess) oder organischen Basen (z.B. Alkanolamine) beim Lösen von Sauergasen Ionen gebildet.

Das Lösungsmittel kann durch Membranverfahren, Erhitzen, Entspannen auf einen niedrigeren Druck oder Strippen regeneriert werden, wobei die ionischen Spezies zu Sauergasen zurück reagieren und/oder mittels Dampf abgestrippt werden. Nach dem Regenerationsprozess kann das Lösungsmittel wiederverwendet werden.

Zuweilen ist es nicht erwünscht, die entfernten Sauergase einfach in die Atmosphäre zu leiten, sondern sie werden anderweitig genutzt oder entsorgt. Dies ist z.B. bei der Enhanced Oil Recovery der Fall. Hier wird das komprimierte Sauergas durch Verpressen in Erdöllagerstätten dazu genutzt, die technisch gewinnbare Erdölmenge des Feldes zu erhöhen. Selbst wenn das Sauergas nicht zur verbesserten Ausbeutung von Erdöllagerstätten genutzt wird, kann es aus Gründen des Klimaschutzes sinnvoll sein, das Sauergas in unterirdische Lagerstätten zu pressen oder in tiefe Wasserschichten in offenen Gewässern zu lösen.

Für diese Art der Weiterverwendung oder Entsorgung ist es erforderlich, dass die Sauergase ein Druckniveau aufweisen, das oberhalb des Normaldrucks liegt.

Aus der EP-A-768365 und US-A-5853680 ist es bekannt, aus unter einem Druck von 30 bar und mehr stehendem Erdgas, das CO<sub>2</sub> als Sauergas enthält, das CO<sub>2</sub> so zu separieren, dass das CO<sub>2</sub> anschließend auf einem Druckniveau von 10 bar vorliegt. Hierzu wird das behandlungsbedürftige Erdgas mit einer Absorptionsflüssigkeit, z.B. organischen Aminen wie Methyldiethanolamin in Kontakt gebracht. Ein Verfahren zur Entfernung des CO<sub>2</sub> aus Erdgas, bei dem das CO<sub>2</sub> anschließend auf einem relativ hohen Druckniveau belassen wird, arbeitet energetisch ungünstiger als ein Verfahren, bei dem das CO<sub>2</sub> auf Normaldruck entspannt wird. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, dass die Regenerierung der mit CO<sub>2</sub> beladenen Absorptionsflüssigkeit, d.h. das Austreiben des CO<sub>2</sub>, im Allgemeinen auf die Weise geschieht, dass die Absorptionsflüssigkeit entspannt und gleichzeitig oder anschließend aufgeheizt wird. Je niedriger nun das Druckniveau bei der Entspannung der beladenen Absorptionsflüssigkeit gewählt werden kann, desto weniger Wärmeenergie muss beim anschließenden Aufheizen aufgewendet werden, um eine regenerierte Absorptionsflüssigkeit mit einem definierten Restgehalt an CO<sub>2</sub> zu erhalten.

Vor diesem Hintergrund steht stehen einem Durchschnittsfachmann, der vor der Aufgabe steht, ein Sauergas auf einem hohem Druckniveau bereitzustellen, das er durch Regenerierung einer mit dem Sauergas beladenen Absorptionsflüssigkeit gewinnt, 2

## 3

Alternativen zur Verfügung. Bei der ersten Alternative geht er vor wie in den beiden vorgenannten Schutzrechten beschrieben. Bei der zweiten Alternative entspannt er die mit dem Sauer gas beladene Absorptionsflüssigkeit bis auf Normaldruck und erhöht anschließend das Druckniveau der benötigten Sauer gasmenge wieder mittels üblicher  
5 Verfahren, z.B. durch einen Kompressor. Welche dieser beiden Alternativen unter energetischen Aspekten die günstigere ist, hängt von vielerlei Randbedingungen ab. Bei der 1. Alternative muss er aus den oben beschriebenen Gründen bei der Regenerierung der Absorptionsflüssigkeit zusätzlich Energie aufwenden. Bei der 2. Alternative wird zwar für die Regenerierung der Absorptionsflüssigkeit weniger Energie benötigt,  
10 zusätzliche Energie ist jedoch zum Betreiben der Kompressoren aufzuwenden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein wirtschaftliches Verfahren bereitzustellen, mit dem es möglich ist, Fluidströme von den darin als Verunreinigungen enthaltenen H<sub>2</sub>S-haltigen Sauer gasen zu befreien und die Sauer gasströme auf einem hohen Druckniveau bereitzustellen.  
15

Demgemäß wurde ein Verfahren gefunden zur Gewinnung eines unter einem Druck von 3 bis 30 bar stehenden Sauer gasstroms durch Entfernung der Sauer gase aus einem Fluidstrom, der H<sub>2</sub>S als Sauer gas und ggf. andere Sauer gase als Verunreinigungen enthält, wobei der molare Anteil an H<sub>2</sub>S, bezogen auf die Gesamtmenge an Sauer gasen mindestens 50 mol-% beträgt, indem man  
20

- a) man in wenigstens einem Absorptionsschritt den Fluidstrom mit einem flüssigen Absorptionsmittel in innigen Kontakt bringt und so einen von Sauer gasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und eine mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel erzeugt (Schritt a),  
25
- b) den von Sauer gasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und das mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel voneinander trennt (Schritt b),  
30
- c) das mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel durch Aufheizen und ggf. Entspannen oder Strippen in einen Sauer gasstrom mit einem Druck von 3 bis 30 bar und ein regeneriertes flüssiges Absorptionsmittel auftrennt (Schritt c),  
35
- d) das regenerierte flüssige Absorptionsmittel in einen Wärmetauscher führt und dort abkühlt, indem man mit einem Teil seiner Wärmeenergie das mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel in Schritt (c) aufheizt (Schritt d),  
40
- e) das regenerierte flüssige Absorptionsmittel in Schritt a) zurückführt (Schritt e).

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel bzw. das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Entfernung von Sauer gasen aus Fluidströmen geeignet, die mindestens 50, bevor-

zugt mindestens 75 mol-% H<sub>2</sub>S, bezogen auf die Gesamtmenge an Sauergasen im Fluidstrom, enthalten. Bei den anderen Sauergasen handelt es sich insbesondere um CO<sub>2</sub>, COS, Mercaptane, SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> und HCN. Besonders günstig liegt der Anteil von CO<sub>2</sub> an den sonstigen Sauergasen bei mindestens 50 mol-%.

5

Fluide, welche die Sauergase enthalten, enthalten neben den Saugasen inerte Bestandteile, d.h. solche innerte Gas- und Flüssigkeitsbestandteile, die von den Absorptionsmittel nicht oder nicht in nennenswertem Umfang absorbiert werden. Bei den Fluiden handelt es einerseits um Gase, wie Erdgas, Synthesegas, Koksofengas, Kohlevergasungsgas, Kreisgas und Verbrennungsgase und andererseits mit dem Absorptionsmittel im Wesentlichen nicht mischbare Flüssigkeiten, wie LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids). Beispiele für inerte Bestandteile sind leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, z.B. Methan, ferner Stickstoff und Wasserstoff.

10

15

Der behandlungsbedürftige Fluidstrom steht im Allgemeinen unter einem Druck von 1 bis 200 bar bevorzugt 3 bis 150 bar, besonders bevorzugt 10 bis 100 bar.

20

Als Absorptionsmittel eignen sich praktisch alle üblichen Absorptionsmittel.

Bevorzugte Absorptionsmittel sind z.B. chemische Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

25

- Lösungen bestehend hauptsächlich aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkanolaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, cyclischen Amine bei denen 1 oder 2 Stickstoffatome zusammen mit 1 oder 2 Alkandiygruppen 5-, 6- oder 7-gliedrige Ringe bilden, Mischungen der vorstehenden Lösungen, wässrige Lösungen der vorstehenden Mischungen und Lösungen,

30

- wässrige Lösungen enthaltend Salze von Aminosäuren

- wässrige Pottaschelösungen, die ggf. Piperazin oder Methylethanolamin enthalten

35

- wässrige NaOH-Lauge oder Kalkmilch.

40

Besonders bevorzugt werden als chemisches Lösungsmittel Lösungen, bestehend hauptsächlich aus Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Diethylethanolamin (DEEA), Diisopropylamin (DIPA), Aminoethoxyethanol (AEE) und Methyldiethanolamin (MDEA) Mischungen der vorstehenden Lösungen und wässrige Lösungen der vorstehenden Mischungen und Lösungen, eingesetzt.



Ganz besonders bewährt hat sich das in dem US-Patent US 4,336,233 beschriebene Absorptionsmittel. Es handelt sich dabei um eine wässrige Lösung von Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbeschleuniger oder Aktivator (aMDEA®,  
5 BASF AG, Ludwigshafen). Die dort beschriebene Waschflüssigkeit enthält 1,5 bis 4,5 mol/l Methyldiethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 mol/l, bevorzugt bis zu 0,4 mol/l Piperazin.

10 Bezüglich weiterer bevorzugter chemischer Lösungsmittel wird Bezug genommen auf DE-A-10306254, DE-A-10210729, DE-A-10139453, und EP-A-1303345.

15 Als Absorptionsmittel haben sich weiterhin physikalische Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclotetramethylsulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide (Acetylmorpholin, N-Formylmorpholin), NMP (N-Methylpyrrolidon), Propylencarbonat, N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen bewährt.

20 Das an sauren Gasbestandteilen reiche Ausgangsgas (Rohgas) wird in einem Absorptionsschritt in einem Absorber in Kontakt mit dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel gebracht, wodurch die sauren Gasbestandteile zumindest teilweise ausgewaschen werden.

25 Als Absorber fungiert vorzugsweise eine in üblichen Gaswäsche-Verfahren eingesetzte Waschanlage. Geeignete Waschanlagen sind beispielsweise Füllkörper, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturi-Wäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen, besonders bevorzugt Packungs- und Füllkörperkolonnen. Die Behandlung des Fluidstroms mit dem Absorptionsmittel erfolgt dabei bevorzugt in einer Kolonne im Gegenstrom. Das Fluid wird dabei im Allgemeinen in den unteren Bereich und das Absorptionsmittel in den oberen Bereich der Kolonne eingespeist.  
30

Das erfindungsgemäße Verfahren kann einen oder mehrere, insbesondere zwei, aufeinanderfolgende Absorptionsschritte umfassen. Die Absorption kann in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden, wobei das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Kontakt gebracht wird.  
35

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass das die sauren Gase enthaltende Fluid in einem Absorptionsschritt mit dem flüssigen Absorptionsmittel bei einer Temperatur von 30 bis 100°C, bevorzugt 40 bis 90°C und insbesondere 50 bis 80°C behandelt wird. Der Gesamtdruck beträgt  
40

## 6

im Absorptionsschritt bevorzugt 3 bis 150 bar, besonders bevorzugt 10 bis 100, im Allgemeinen 1 bis 200 bar.

5 Aus dem mit den sauren Gasbestandteilen beladenen Absorptionsmittel können die sauren Gasbestandteile in üblicher Weise (analog zu den nachfolgend zitierten Publikationen) in einem Regenerationsschritt freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird. Im Regenerationsschritt wird die Beladung des Absorptionsmittels verringert und das erhaltene regenerierte Absorptionsmittel wird vorzugsweise anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt.

10

Bevorzugt beinhaltet der Regenerationsschritt Schritt (c) noch vor der Aufheizung eine vorgeschaltete Druckentspannung des beladenen Absorptionsmittels von einem hohen Druck, wie er bei der Durchführung des Absorptionsschritts herrscht, auf einen niedrigeren Druck. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils und/oder einer Entspannungsturbine geschehen. Die Regeneration mit einer Entspannungsstufe ist beispielsweise beschrieben in den Druckschriften US 4,537,753 und US 4,553,984.

15

20 Falls bei dieser Druckentspannung das flüssige Absorptionsmittel auf einen Druck entspannt wird, der unterhalb des gewünschten Drucks des gemäß Schritt (c) abgetrennten Sauer-gases liegt, wird der Druck des flüssigen Absorptionsmittel anschließend, d.h. noch vor dem Aufheizen, bevorzugt mittels einer Pumpe entsprechend erhöht.

25

Die Erhöhung des Drucks des beladenen flüssigen Absorptionsmittels auf mindestens den Druck, den das Sauer-gas in Schritt (c) haben soll, ist selbstverständlich auch dann erforderlich, wenn keine vorgeschaltete Druckentspannung vorgenommen wird und der Druck, bei dem die Absorption (Schritt (a)) vorgenommen wird niedriger ist als der Druck, auf den das Sauer-gas in Schritt (c) gebracht wird.

30

Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile im mittels Aufheizen durchgeführten Regenerationsschritt wird im Allgemeinen in einer Kolonne, beispielsweise in einer Entspannungskolonne, z.B. einem senkrecht oder waagerecht eingebauten Flash-Behälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten, erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinandergeschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann in einer Vorentspannungskolonne bei hohem Druck, der typischerweise ca. 1,5 bar oberhalb des Partialdrucks der sauren Gasbestandteile im Absorptionsschritt liegt, und in einer Hauptentspannungskolonne bei einem Druck von 3 bis 30 bar, regeneriert werden. Die Untergrenze des bevorzugten Druckbereichs liegt bei 5 bar. Die Obergrenze des bevorzugten Druckbereichs liegt bevorzugt bei 20, besonders bevorzugt bei 10 bar.

35

40

## 7

Im Regenerationsschritt wird das beladene flüssige Absorptionsmittel auf zweierlei Weise aufgeheizt. Zum einen wird ihm von Extern Wärmeenergie zugeführt. Zum anderen erfolgt das Aufheizen durch Wärmetausch mit dem im Regenerationsschritt erzeugten regenerierten flüssigen Absorptionsmittel.

5

Die Zuführung der Wärme von Extern kann z.B. so erfolgen, dass in der Kolonne, in der die Aufheizung und ggf. zusätzlich die Entspannung oder das Strippen vorgenommen wird, das sich im Kolonnensumpf sammelnde regenerierte flüssige Absorptionsmittel aufgeköcht wird. Dies geschieht bevorzugt, indem man vom Kolonnensumpf einen Strom des regenerierten flüssigen Absorptionsmittels abzieht, in einen Aufkocher führt und von dort in den Kolonnensumpf zurückleitet.

10

Die Regeneration kann durch Entspannung oder Strippen zusätzlich unterstützt werden.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand der Figur 1 erläutert.

In Figur 1 ist schematisch eine Vorrichtung dargestellt, bei der die Absorptionsstufe einstufig und die Entspannungsstufe zweistufig durchgeführt werden. Das Ausgangsgas (nachfolgend auch als Feedgas bezeichnet) wird über Leitung 1 in den unteren Bereich des Absorbers 2 eingespeist. Beim Absorber 2 handelt es sich um eine Kolonne, die mit Füllkörpern gepackt ist, um den Massen- und Wärmeaustausch zu bewirken. Alternativ kann die Kolonne auch als Glocken-, Ventil- oder Siebboden-Kolonne ausgeführt sein. Das Absorptionsmittel, bei dem es sich um regeneriertes Absorptionsmittel mit einem geringen Restgehalt an sauren Gasen handelt, wird über die Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 im Gegenstrom zu dem Feedgas aufgegeben. Das an sauren Gasen abgereicherte Gas verlässt den Absorber 2 über Kopf (Leitung 4). Das mit sauren Gasen angereicherte Absorptionsmittel verlässt den Absorber 2 am Boden über Leitung 5 und wird in den oberen Bereich der Hochdruck-Entspannungskolonne 6 eingeleitet, die im Allgemeinen bei einem Druck betrieben wird, der oberhalb des Partialdrucks der Sauergase des dem Absorber zugeführten Feedgases liegt. Die Entspannung des beladenen flüssigen Absorptionsmittels erfolgt im Allgemeinen mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, beispielsweise eines Stand-Regelventils, einer hydraulischen Turbine oder einer umgekehrt laufenden Pumpe. Bei der Entspannung wird der größte Teil der gelösten nicht-sauren Gase sowie ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt. Diese Gase werden über Leitung 7 aus der Hochdruck-Entspannungskolonne 6 über Kopf ausgeschleust.

20

25

30

35

40

Das Absorptionsmittel, das nach wie vor mit dem Großteil der sauren Gase beladen ist, verlässt die Hochdruck-Entspannungskolonne über Leitung 8 und wird je nach Bedarf mit der Pumpe 18 auf einen höheren Druck verdichtet und anschließend im Wärmetauscher 9 aufgeheizt. Durch den Wärmeeintrag kann ein Großteil der sauren Gase frei-

gesetzt werden. Das aufgeheizte Absorptionsmittel wird in den oberen Bereich einer Entspannungskolonne 10 eingeleitet, die mit einer Füllkörperpackung ausgerüstet ist, um eine große Oberfläche zu erzielen und so die Freisetzung des Sauer-gases und die Einstellung des Gleichgewichts zu bewirken. Alternativ kann die Kolonne auch als Glocken-, Ventil- oder Siebboden-Kolonne ausgeführt sein. Die Entspannungskolonne 10 wird bei Drucken zwischen 3 und 30 bar betrieben. Bereits beim Eintritt in die Entspannungskolonne 10 wird ein Großteil des gelösten Sauer-gases freigesetzt. Weiteres Sauer-gas wird durch Strippen in der Kolonne praktisch vollständig freigesetzt. Das Absorptionsmittel wird auf diese Weise regeneriert. Am Kopf der Entspannungskolonne 10 ist ein Rückflusskühler 11 mit einem Auffangbehälter 12 vorgesehen, um die freigesetzten sauren Gase zu kühlen und einen Teil des Dampfes zu kondensieren. Die Hauptmenge des sauren Gases verlässt den Rückflusskühler 11 über Leitung 13. Das Kondensat wird mittels Pumpe 14 auf den Kopf der Entspannungskolonne 10 zurückgepumpt. Das regenerierte Absorptionsmittel, das nur noch einen geringen Teil des Sauer-gases enthält, verlässt die Entspannungskolonne 10 am Boden über Leitung 15 und wird zur Wärmerückgewinnung in den Wärmeaustauscher 9 gegeben und anschließend mittels Pumpe 16 über Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 aufgegeben. Um den Wärmeintrag in Entspannungskolonne 10 zu bewirken, wird ein Teil des regenerierten Absorptionsmittels vor Wärmetauscher 9 aus Leitung 15 abgezogen und in einen Aufkocher geleitet. Das dort erwärmte regenerierte Absorptionsmittel wird anschließend in den internen Teil der Entspannungskolonne 10 zurückgeführt.

Der Wärmerückgewinnung kommt bei diesem Verfahren eine besondere Bedeutung zu, da sich durch den gegenüber dem Stand der Technik erhöhten Betriebsdruck im Stripper höhere Sumpfablauftemperaturen einstellen, als dies üblicherweise der Fall ist. Dementsprechend größer ist auch die im Wärmeaustauscher 9 zurückgewinnbare Energie. Über Leitung 17 kann Frischwasser zum Ausgleich des mit den Gasen ausge-tragenen Wassers eingespeist werden.

Die auf diese Weise gewonnenen Sauer-gasströme können, für den Fall, dass sie von Erdöl oder von einer aus einer Erdöllagerstätte stammenden Erdgas abgetrennt wurden, dazu genutzt werden, dass man das Sauer-gas in die Erdöllagerstätte zurückleitet. Dadurch wird die Ergiebigkeit der Erdöllagerstätte erhöht.

Für den Fall, dass man die Sauer-gase durch Abtrennung von Verbrennungsgases gewonnen hat, kann das Sauer-gas aus Gründen des Klimaschutzes in unterirdische Lagerstätten geleitet oder in tiefe Wasserschichten in offenen Gewässern zu geöst werden.

## Experimenteller Teil

## Beispiel 1

Es wurde eine Modellrechnung durchgeführt für die erfindungsgemäße Behandlung  
5 eines Gasstroms in einer Anlage gemäß Figur 1. Die wichtigsten Verfahrensparameter  
und die Zusammensetzung des Feedgas kann Tabelle 1 entnommen werden. Als flüs-  
siges Absorptionsmittel wurde eine wässrige Lösung, enthaltend Methyldiethanolamin  
und Piperazin, eingesetzt. Das Ergebnis der Berechnung ist in Figur 2 wiedergegeben.  
10 Dort ist die erforderliche Leistung des Reboilers 19 (relative reboiler duty), die erforder-  
lich ist, um das mit Sauergas beladene Absorptionsmittel auf einen definierten Wert zu  
verringern, gegen den Druck, der am Kopf der Entspannungskolonne 10 eingestellt  
wird (total pressure condenser) und die sich daraus ergebene Temperatur im Sumpf  
der Entspannungskolonne 10 (stripper bottom temperature), aufgetragen. Die Modell-  
15 rechnung zeigt, dass für Druckbereiche ab 3 bar im Rahmen des Verfahrens keine  
zusätzliche Energie aufgewendet werden muss, um Sauergase mit einem hohen  
Druckniveau bereitzustellen. Darin unterscheidet sich das Verfahren grundsätzlich von  
den bekannten Verfahren, bei denen die Entspannung auf ein niedriges Druckniveau  
vorgenommen wird und die Druckerhöhung anschließend durch Kompressoren vorge-  
20 nommen wird.

Tabelle 1

Feedgasmenge [kmol/h]	1194
Feedgaszusammensetzung	
H <sub>2</sub> O [%]	0,005
CO <sub>2</sub> [%]	4,890
H <sub>2</sub> S [%]	13,529
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [%]	4,420
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> [%]	3,710
N <sub>2</sub> [%]	2,540
CH <sub>4</sub> [%]	70,907
T Feedgas [°C]	29
p Feedgas [bara]	60,71

Das Verhältnis

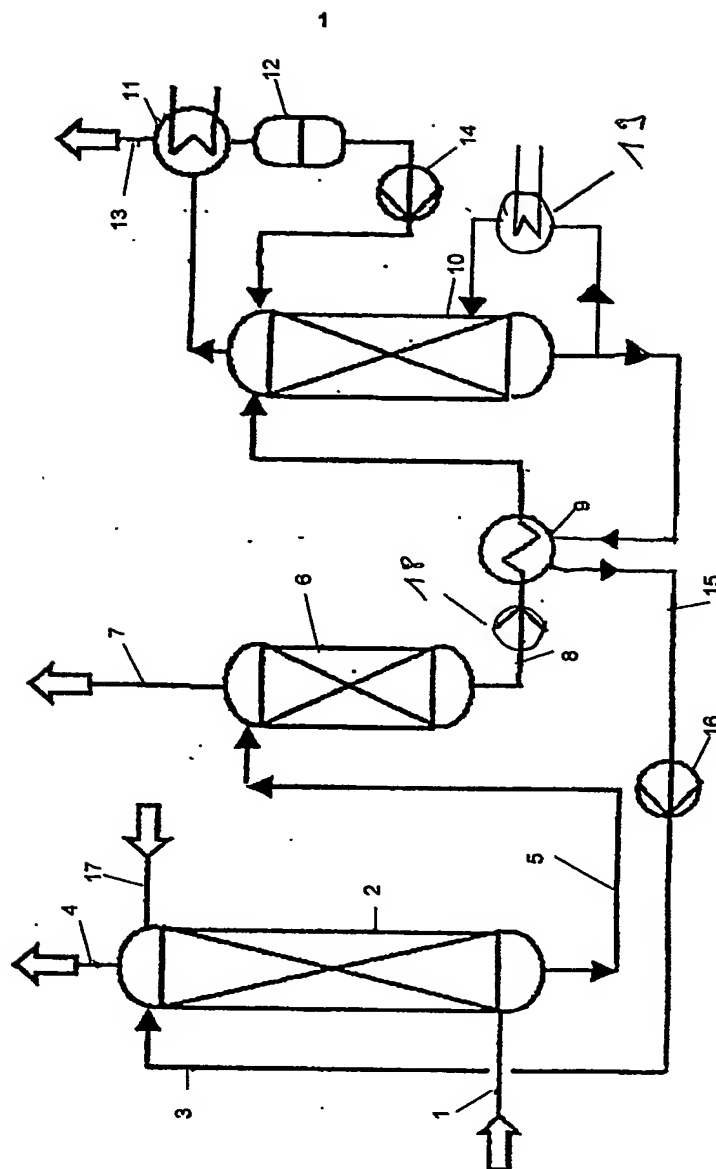
## Beispiel 2 (zum Vergleich)

Die oben beschriebene Modellrechnung wurde wiederholt, wobei alle Parameter bis  
auf das Verhältnis von der CO<sub>2</sub>- zur H<sub>2</sub>S-Konzentration gleich gewählt wurden; dieses  
Verhältnis betrug hier 2,75.

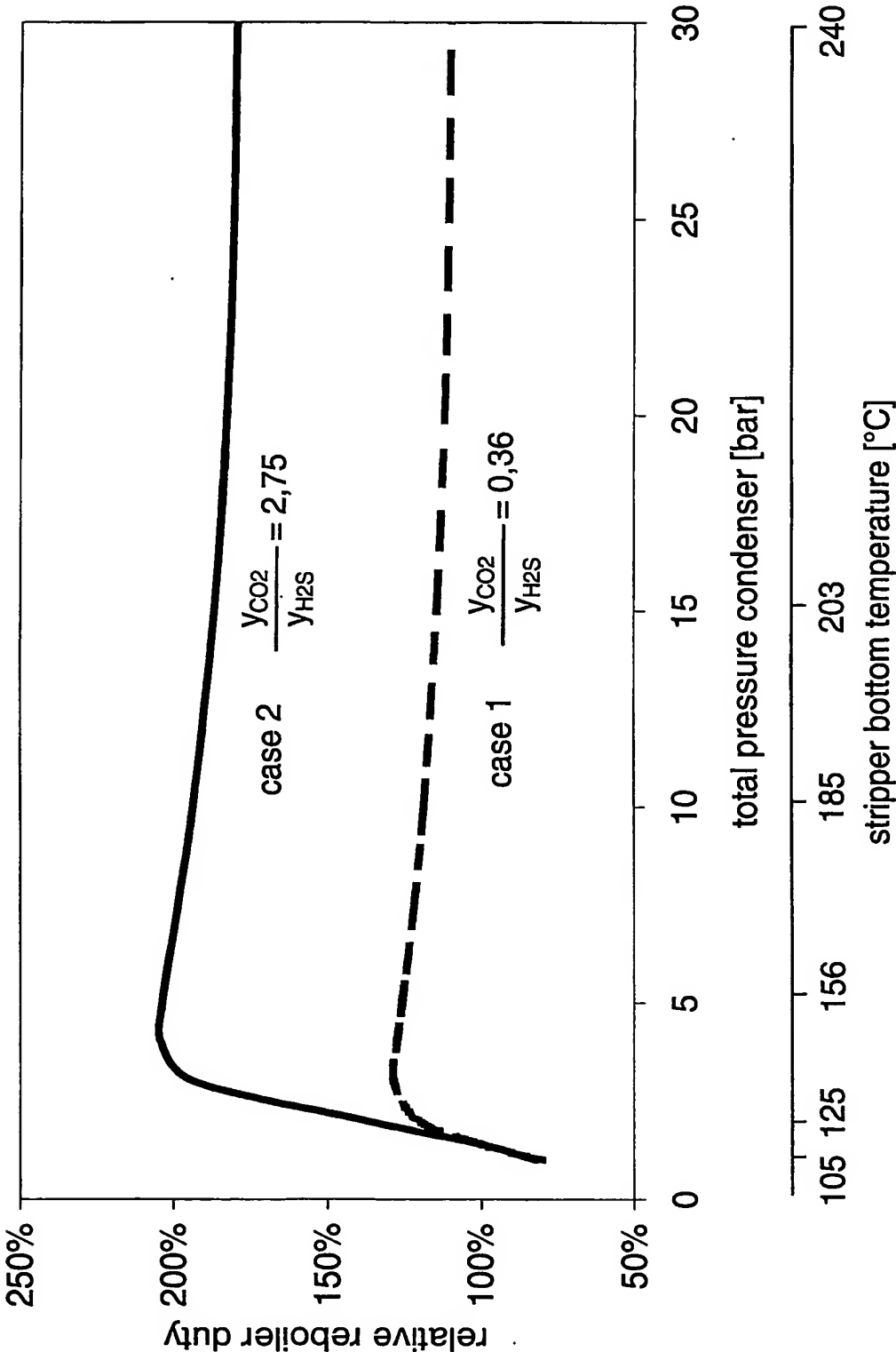
**10**

Man erkennt, dass hier die Leistung des Reboilers bei Drücken von 10 bar und mehr auf einem hohen Niveau verharrt.

Figur 1



Figur 2





Verfahren zur Gewinnung eines unter hohem Druck stehenden Sauer gasstroms durch Entfernung der Sauer gasse aus einem Fluidstrom

#### Zusammenfassung

5

Verfahren zur Gewinnung eines unter einem Druck von 3 bis 30 bar stehenden Sauer gasstroms durch Entfernung der Sauer gasse aus einem Fluidstrom, der  $H_2S$  und ggf. andere Sauer gasse als Verunreinigungen enthält, wobei der molare Anteil an  $H_2S$ , bezogen auf die Gesamtmenge an Sauer gasen mindestens 50 mol-% beträgt, indem man

10

a) in wenigstens einem Absorptionsschritt den Fluidstrom mit einem flüssigen Absorptionsmittel in innigen Kontakt bringt und so einen von Sauer gasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und eine mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel erzeugt (Schritt a),

15

b) den von Sauer gasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und das mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel voneinander trennt (Schritt b),

20

c) das mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel durch Aufheizen und ggf. Entspannen oder Strippen in einen Sauer gasstrom mit einem Druck von 3 bis 30 bar und ein regeneriertes flüssiges Absorptionsmittel auftrennt (Schritt c)

25

d) das regenerierte flüssige Absorptionsmittel in einen Wärmetauscher führt und dort abkühlt, indem man mit einem Teil seiner Wärmeenergie das mit Sauer gasen beladene flüssige Absorptionsmittel in Schritt (c) aufheizt (Schritt d)

e) das regenerierte flüssige Absorptionsmittel in Schritt a) zurückführt (Schritt e).

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/012512

International filing date: 05 November 2004 (05.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 102004031051.3  
Filing date: 25 June 2004 (25.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 April 2005 (12.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse